

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08073629 A**

(43) Date of publication of application: **19 . 03 . 96**

(51) Int. Cl

**C08J 5/24**  
**B32B 5/28**  
**D04H 1/48**

(21) Application number: **06209884**

(71) Applicant: **NISSAN MOTOR CO LTD**

(22) Date of filing: **02 . 09 . 94**

(72) Inventor: **FUKUI TAKAYUKI**

**(54) RESIN MATERIAL REINFORCED WITH ORGANIC FIBER**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To obtain the subject material excellent in flexural/compression strength, impact resistance and shapability, reduced in a void fraction, and useful for ski boards, etc., by integrally joining fiber woven fabrics to nonwoven fabrics, laminating the produced sheets to each other, impregnating the laminate with a resin monomer, and subsequently reaction-solidifying the impregnated resin monomer.

**CONSTITUTION:** This material is obtained by integrally joining one or two organic nonwoven fabrics to the

surface or both the surfaces of each of organic woven fabrics by a needle-punching method, laminating the thus produced sheets to each other in a mold, impregnating the produced laminate with a resin monomer and subsequently reaction-solidifying the impregnated resin monomer, or laminating prepreg sheets preliminarily impregnated with the resin monomer and subsequently reaction-solidifying the impregnated resin monomer. The organic-nonwoven fabric has a METSUKU weight of 20-250g/m<sup>2</sup>, and the material contains 10-60wt.% of the sheets produced by integrally joining the organic nonwoven fabrics to the organic woven fabrics.

**COPYRIGHT:** (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73629

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/24				
B 3 2 B 5/28	A	9349-4F		
D 0 4 H 1/48	C			

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-209884

(22) 出願日 平成6年(1994)9月2日

(71) 出願人 00003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 福井 孝之

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産  
自動車株式会社内

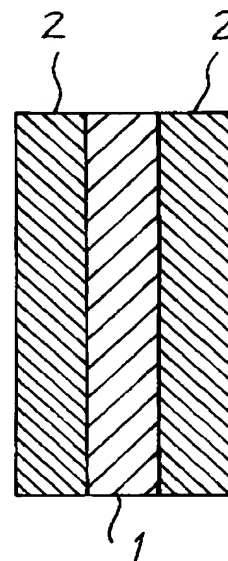
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 有機繊維強化樹脂材料

(57) 【要約】

【目的】 有機繊維強化樹脂材の曲げ／圧縮変形における層間せん断破壊を防止し、曲げ／圧縮強度を向上させ、且つ樹脂の含浸性を改良することにより、機械的特性に優れる有機繊維強化樹脂材料を提供すること。

【構成】 有機繊維織物の両面又は片面に有機繊維不織布をニードルパンチして一体化したシートを、型内に所定の枚数を積層した後樹脂モノマーを含浸し、該樹脂を反応・固化させるか、又は予め樹脂モノマーを含浸させたプリプレグシート状態で積層し、前記樹脂を反応・固化させたことを特徴とする有機繊維強化樹脂材料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 有機繊維織物の両面又は片面に有機繊維不織布をニードルパンチして一体化したシートを、型内に所定の枚数を積層した後樹脂モノマーを含浸し、該樹脂を反応・固化させるか、又は予め樹脂モノマーを含浸させたプリプレグシート状態で積層し、前記樹脂を反応・固化させたことを特徴とする有機繊維強化樹脂材料。

【請求項 2】 有機繊維不織布の目付重量が  $20 \sim 250 \text{ g/m}^2$  の範囲にあり、有機繊維織物と前記有機繊維不織布とを一体化したシートが  $10 \sim 60$  重量%の範囲で含有されることを特徴とする請求項 1 記載の有機繊維強化樹脂材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有機繊維強化樹脂材料に関し、特に有機繊維強化樹脂材の曲げ／圧縮変形における層間せん断破壊を防止し、曲げ／圧縮強度を向上させ、且つ樹脂の含浸性を改良することにより、機械的特性に優れた有機繊維強化樹脂材料に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来の有機繊維強化熱可塑性樹脂材料としては、アラミド繊維材料／熱可塑性樹脂複合材料が提案され（特開昭 63-87228 号公報、特開平 1-280199 号公報、特開平 2-144901 号公報、特開平 3-76614 号公報、特開平 3-121135 号公報、特開平 3-130118 号公報及び特開平 3-161331 号公報）、更にナイロン繊維材料又はポリエステル繊維／熱可塑性樹脂複合材料が提案されている（特開昭 59-207966 号公報、特開平 1-43532 号公報、特開平 2-124956 号公報、特開平 3-76614 号公報及び特開平 3-130118 号公報）。

【0003】また、従来の有機繊維強化熱硬化性樹脂材料としては、強化繊維としてアラミド繊維材料、液晶繊維材料、超高分子量ポリエチレン繊維材料、ビニロン繊維材料及び PPS・PEEK 繊維材料などが不飽和ポリエステル樹脂又はエポキシ樹脂を母材とした複合材料として製造されている。これらの複合材料は予め樹脂を含浸させたプリプレグを金型内に積層させた後、加圧及び加熱下にて樹脂を硬化させることによって製造されている。

【0004】一方、ニードルパンチによる強化繊維処理法としては、例えばガラス長繊維とガラス長繊維マットとの組み合わせ（特開昭 62-240514 号公報）やガラス長繊維とポリアミドやポリプロピレン繊維等の有機繊維マットとの組み合わせ（特開昭 59-71847 号公報）などが提案されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前述した従来の有機繊維強化樹脂材料では、通常、強化繊維として織物積層体又は不織布積層体を用いているが、織物

積層樹脂材料では曲げや圧縮の荷重を受けた場合に、積層層間のせん断破壊により、繊維の張力を十分に発揮することができず、曲げ／圧縮強度が著しく低下してしまうという欠点があった。また、織物積層体では厚物成形時に織物の積層数が多くなるため、積層作業が煩雑となり、また樹脂含浸時に織物の目によるフィルタリング効果のため、樹脂含浸性が著しく阻害され、十分な機械的特性が得られないという欠点があった。他方、不織布積層体を単独で用いた場合には、樹脂の含浸性は良好であるが、近年、材料に要求される高い強度を満たすことは極めて困難であるという欠点があった。

【0006】一方、ニードルパンチによる強化繊維の処理についても、従来は、一方向に引き揃えられたガラス繊維の製造上の取扱性の向上が目的であり、実際においてはガラス繊維は切断され、マットに担持される形態となっており、長繊維を用いるメリットが活かされていないという欠点があった。

【0007】従って本発明の目的は、有機繊維強化樹脂材の曲げ／圧縮変形における層間せん断破壊を防止し、曲げ／圧縮強度を向上させ、かつ樹脂の含浸性を改良することにより、機械的特性に優れた有機繊維強化樹脂材料を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明者らは、同じ厚みの積層材料においては曲げ／圧縮変形時には層間数が少ない方が破壊確率が小さくなり、破壊強度が大きくなることに着目し、有機繊維織物に有機繊維不織布をニードルパンチし、不織布を構成する繊維が織物繊維束中に刺さり強固に一体化されたシートを積層して、更に不織布同士が相互に絡まりシート積層層間が見掛け上なくなることにより、有機繊維強化樹脂の曲げ／圧縮強度を向上させることができると共に、有機繊維織物と有機繊維不織布とを一体化させることにより、織物単独積層体に比べ織物による樹脂モノマーの含浸阻害が緩和され、ボイド分率を著しく低減することができることを見だし、本発明に到達した。

【0009】本発明の上記の目的は、有機繊維織物の両面又は片面に有機繊維不織布をニードルパンチして一体化したシートを、型内に所定の枚数を積層した後樹脂モノマーを含浸し、該樹脂を反応・固化させるか、又は予め樹脂モノマーを含浸させたプリプレグシート状態で積層し、前記樹脂を反応・固化させたことを特徴とする有機繊維強化樹脂材料により達成された。

【0010】上記有機繊維織物の両面又は片面に有機繊維不織布をニードルパンチして一体化したシートのボイド分率を 5 容量%以下とすることが好ましい。シートのボイド分率が 5 容量%を超えるとボイドを起点とした破壊により強度が著しく低下する。

【0011】有機繊維不織布の目付重量は  $20 \sim 250 \text{ g/m}^2$  の範囲であることが好ましい。有機繊維不織布

の目付重量が  $20 \text{ g/m}^2$  未満となると不織布間の繊維のからまりが弱く、このため層間せん断が起りやすく強度が小さくなり、逆に  $250 \text{ g/m}^2$  を超えると不織布の繊維間空隙が密となり樹脂の含浸が著しく阻害され、複合材の強度は低下する。また、有機繊維織物と有機繊維不織布とを一体化したシートが  $10 \sim 60$  重量%の範囲で含有されることが好ましい。シートの含有量が  $10$  重量%未満になるとシートが波打ちしやすく補強繊維としての働きが十分にできなくなり、逆に  $60$  重量%を超えると積層時に不織布が押しつぶされ、繊維間空隙が密になり樹脂含浸が著しく阻害される結果となる。

#### 【0012】

【作用】本発明は、図 1 及び図 2 に示すように、その強化繊維の構成を有機繊維織物の両面又は片面に有機繊維不織布を重ねた後、ニードルパンチにより、有機繊維不織布を構成する繊維が有機繊維織物繊維束中に刺さるように強固に一体化されたシートとしたことにより、曲げや圧縮変形時に有機繊維織物-有機繊維不織布間の層間剥離を防止し、かつ有機繊維不織布が相互に絡み合っ

#### 【0013】

【実施例】以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれによって限定されるものではない。尚、実施例及び比較例で得られた材料については、以下の測定を行った。

#### 【0014】曲げ試験

JIS K 7055 に準拠した。繊維方向に平行に試験片を切り出し、所定の条件下で測定した。

#### 【0015】圧縮試験

JIS K 7056 B 法に準拠した。繊維方向に平行に試験片を切り出し、所定の条件下で測定した。

#### 【0016】層間せん断試験

JIS K 7057 に準拠した。繊維方向に平行に試験片を切り出し、所定の条件下で測定した。

#### 【0017】アイゾッド衝撃試験

JIS K 6911 に準拠した。繊維方向に平行に試験片を切り出し、所定の条件下でフラットワイズ打撃試験を行った。

#### 【0018】強化材の比重測定

常温で有機繊維強化樹脂片の空気中及びメタノール中における重量から浮力法により算出した。

#### 【0019】ボイド分率

ボイド分率 (容量%) =  $100 \times \{ (\text{理論密度}) - (\text{実測密度}) \}$  に従って算出した。

#### 【0020】実施例 1~3

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量  $180 \text{ g/m}^2$ ) の両面に、市販の汎用ビニロン繊維不織布 (目付

重量  $100 \text{ g/m}^2$ ) をニードルパンチにより一体化したシートを市販アセトン中に  $30$  分浸漬し、アセトンを十分に除去した後、 $60^\circ\text{C}$  で  $24$  時間乾燥した。得られたシートを所定の枚数積層して型内に設置し、開環塊状重合性の熱硬化性樹脂であるジシクロペンタジエン (DCP) を注入し、硬化反応させて板状の試料を得た。板厚は強化繊維の積層枚数にかかわらず  $5 \text{ mm}$  となるようにした。

#### 【0021】実施例 4

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量  $360 \text{ g/m}^2$ ) の両面に、市販の汎用ビニロン繊維不織布 (目付重量  $100 \text{ g/m}^2$ ) をニードルパンチにより一体化したシートを市販アセトン中に  $30$  分浸漬し、アセトンを十分に除去した後、 $60^\circ\text{C}$  で  $24$  時間乾燥した。得られたシートを所定の枚数積層して型内に設置し、開環塊状重合性の熱硬化性樹脂であるジシクロペンタジエン (DCP) を注入し、硬化反応させて板状の試料を得た。板厚は  $5 \text{ mm}$  となるようにした。

#### 【0022】実施例 5

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量  $180 \text{ g/m}^2$ ) の両面に、市販の汎用ビニロン繊維不織布 (目付重量  $200 \text{ g/m}^2$ ) をニードルパンチにより一体化したシートを市販アセトン中に  $30$  分浸漬し、アセトンを十分に除去した後、 $60^\circ\text{C}$  で  $24$  時間乾燥した。得られたシートを所定の枚数積層して型内に設置し、開環塊状重合性の熱硬化性樹脂であるジシクロペンタジエン (DCP) を注入し、硬化反応させて板状の試料を得た。板厚は  $5 \text{ mm}$  となるようにした。

#### 【0023】実施例 6

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量  $180 \text{ g/m}^2$ ) の両面に、市販のポリエステル繊維不織布 (目付重量  $100 \text{ g/m}^2$ ) をニードルパンチにより一体化したシートを市販アセトン中に  $30$  分浸漬し、アセトンを十分に除去した後、 $60^\circ\text{C}$  で  $24$  時間乾燥した。得られたシートを所定の枚数積層して型内に設置し、開環塊状重合性の熱硬化性樹脂であるジシクロペンタジエン (DCP) を注入し、硬化反応させて板状の試料を得た。板厚は  $5 \text{ mm}$  となるようにした。

#### 【0024】実施例 7

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量  $180 \text{ g/m}^2$ ) の両面に、市販の汎用ビニロン繊維不織布 (目付重量  $100 \text{ g/m}^2$ ) をニードルパンチにより一体化したシート及び市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量  $180 \text{ g/m}^2$ ) の片面に、市販の汎用ビニロン繊維不織布 (目付重量  $100 \text{ g/m}^2$ ) をニードルパンチにより一体化したシートを市販のアセトン中に  $30$  分浸漬し、アセトンを十分に除去した後、 $60^\circ\text{C}$  で  $24$  時間乾燥した。最表面に片面不織布シートの織物面を配し、内部には両面不織布シートを配して積層し型内に設置し、開環塊状重合性の熱硬化性樹脂であるジシクロペンタジ

エン (DCP) を注入し、硬化反応させて板状の試料を得た。板厚は5mmとなるようにした。

#### 【0025】実施例8

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量180g/m<sup>2</sup>) の両面に、市販の汎用ビニロン繊維不織布 (目付重量100g/m<sup>2</sup>) をニードルパンチにより一体化したシートを市販のアセトン中に30分浸漬し、アセトンを十分に除去した後、60℃で24時間乾燥した。得られたシートに市販のビスフェノールA型エポキシ樹脂を含浸させたプリプレグシートを所定の枚数積層して型内に設置し、硬化反応させて板状の試料を得た。板厚は5mmとなるようにした。

#### 【0026】実施例9

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量180g/m<sup>2</sup>) の両面に、市販の汎用ビニロン繊維不織布 (目付重量100g/m<sup>2</sup>) をニードルパンチにより一体化したシートを市販のアセトン中に30分浸漬し、アセトンを十分に除去した後、60℃で24時間乾燥した。得られたシートに市販の不飽和ポリエステル樹脂を含浸させたプリプレグシートを所定の枚数積層して型内に設置し、硬化反応させて板状の試料を得た。板厚は5mmとなるようにした。

#### 【0027】比較例1

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量180g/m<sup>2</sup>) を市販のアセトン中に30分浸漬し、アセトンを十分に除去した後、60℃で24時間乾燥した。得られたシートを11枚積層し型内に設置し、開環塊状重合性の熱硬化性樹脂であるジシクロペンタジエン (DCP) を注入し、硬化反応させて板状の試料を得た。板厚は5mmとなるようにした。

#### 【0028】比較例2

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量180g/m<sup>2</sup>) の両面に、市販の汎用ビニロン繊維不織布 (目付重量100g/m<sup>2</sup>) をニードルパンチにより一体化したシートを市販のアセトン中に30分浸漬し、アセトンを十分に除去した後、60℃で24時間乾燥した。得られたシートを2枚とその中央に、ニードルパンチによる繊維の拘束を実施しない高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量180g/m<sup>2</sup>) を配して積層して型内に設置し、開環塊状重合性の熱硬化性樹脂であるジシクロペン

\* タジエン (DCP) を注入し、硬化反応させて板状の試料を得た。板厚は5mmとなるようにした。

#### 【0029】比較例3、4

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量180g/m<sup>2</sup>) の両面に、市販の汎用ビニロン繊維不織布 (目付重量100g/m<sup>2</sup>) をニードルパンチにより一体化したシートを市販のアセトン中に30分間浸漬し、アセトンを十分に除去した後、60℃で24時間乾燥した。得られたシートを所定の枚数積層して型内に設置し、開環塊状重合性の熱硬化性樹脂であるジシクロペンタジエン (DCP) を注入し、硬化反応させた。板厚は強化繊維の積層枚数にかかわらず5mmとなるようにした。尚、比較例4については樹脂の含浸性が極端に悪く、機械的特性を測定することのできる試料が得られなかった。

#### 【0030】比較例5

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量180g/m<sup>2</sup>) の両面に、市販の汎用ビニロン繊維不織布 (目付重量300g/m<sup>2</sup>) をニードルパンチにより一体化したシートを市販のアセトン中に30分間浸漬し、アセトンを十分に除去した後、60℃で24時間乾燥した。得られたシートを所定の枚数積層して型内に設置し、開環塊状重合性の熱硬化性樹脂であるジシクロペンタジエン (DCP) を注入し、硬化反応させた。尚、本比較例5については樹脂の含浸性が極端に悪く、機械的特性を測定することのできる試料が得られなかった。

#### 【0031】比較例6

市販の高強力ビニロン繊維平織物 (目付重量180g/m<sup>2</sup>) の両面に、市販の汎用ビニロン繊維不織布 (目付重量10g/m<sup>2</sup>) をニードルパンチにより一体化したシートを市販のアセトン中に30分間浸漬し、アセトンを十分に除去した後、60℃で24時間乾燥した。得られたシートを所定の枚数積層して型内に設置し、開環塊状重合性の熱硬化性樹脂であるジシクロペンタジエン (DCP) を注入し、硬化反応させて板状の試料を得た。板厚は5mmとなるようにした。

【0032】実施例1～9及び比較例1～6についての試験結果を表1に示す。

#### 【0033】

#### 【表1】

10

20

30

\* 40

	有機繊維強化物 (目付重量 g/m <sup>2</sup> )	有機繊維不織布 (目付重量 g/m <sup>2</sup> )	母材樹脂	繊維量 (wt%)	ボイド率 (vol%)	曲げ強度 MPa	圧縮強度 MPa	71g/11 衝撃値
実施例	1 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 100	DCP	16.4	2.0	62	54	56
	2 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 100	DCP	32.8	1.6	99	87	89
	3 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 100	DCP	49.2	2.5	74	65	67
	4 高強度ポリエチレン 360	汎用ポリエチレン 100	DCP	24.2	1.3	56	58	56
	5 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 200	DCP	25.0	1.5	64	49	59
	6 高強度ポリエチレン 180	ポリエステル 100	DCP	16.2	1.9	67	56	55
	7 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 100	DCP	26.3	1.9	100	88	80
	8 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 100	エポキシ樹脂	16.2	1.9	59	56	56
	9 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 100	不飽和ポリエステル	16.0	1.8	63	52	58
実施例	1 高強度ポリエチレン 180	-	DCP	43.1	11.0	40	15	30
	2 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 100	DCP	19.9	1.0	49	52	31
	3 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 100	DCP	8.2	2.0	54	17	29
	4 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 100	DCP	65.6	-	-	-	-
	5 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 300	DCP	33.6	-	-	-	-
	6 高強度ポリエチレン 180	汎用ポリエチレン 10	DCP	22.0	5.5	42	18	27.9

【0034】尚、本実施例では母材樹脂としてジシクロペンタジエン、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、強化繊維としてビニロン繊維、ポリエステル繊維を例に挙げて説明したが、用いられる母材樹脂及び強化繊維としては特に制約はなく、母材樹脂としては開環重合性ポリカーボネート、ε-カプロラクタム（ポリアミド）、多官能性イソシアネート／多官能性ポリオール混合物（ウレタン樹脂）等が挙げられ、有機繊維としては高強度ポリエチレン繊維、アラミド繊維、液晶繊維等が挙げられる。また、有機繊維織物の織り方についても、実施例中に説明した平織りに限られず、朱子織り、斜子織り、サテン織り、多重織り等を適用することができる。

【0035】

【発明の効果】以上説明したように、本発明は、その強化繊維の構成を有機繊維織物の両面又は片面に有機繊維不織布をニードルパンチして一体化したシートとしたことにより、織物と不織布との間を拘束し、かつシート積層時の層間をも一体化して有機繊維強化樹脂の曲げ／圧縮強度を向上させ、更に有機繊維不織布を用いたことにより、織物単独積層体に比べ、ボイド分率が著しく低減した有機繊維強化樹脂を得ることができる。また、本発明の有機繊維強化樹脂材料は衝撃強度も向上させるため、エネルギー吸収部材としても有用である。更に、本発明の有機繊維強化樹脂材料は、図3に示すように、圧縮成形等により不織布部が圧縮され、任意の形状に追従するため付形性が良好であり、スキー板、セールボード、カヌー等のスポーツ用品、モーターボート船体等の

海洋輸送機器部品、航空機機体や鉄道等の輸送機器、サイドメンバー、バンパービーム、フェンダー等の自動車用部品、防音パネル等の建築部品など広範な用途に使用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の有機繊維強化樹脂材料の両面不織布シートを示す模式図である。

\*

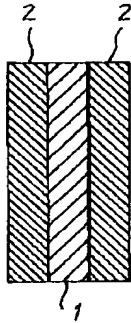
\* 【図 2】 本発明の有機繊維強化樹脂材料の片面不織布シートの断面を示す模式図である。

【図 3】 本発明の有機繊維強化樹脂材料の圧縮成形時における断面を示す模式図である。

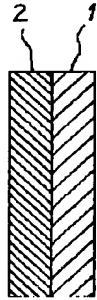
【符号の説明】

- 1 有機繊維織物
- 2 有機繊維不織布

【図 1】



【図 2】



【図 3】

